

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
UNIVERZITNÍ STUDIJNÍ PROGRAMY

Charakterizace strukturních vlastností nanovermikulitů po acidifikaci

Characterization of structural properties of nanovermiculites after acidification

Autor:

Dominik Honěk

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Marta Valášková, DSc.

Odborný konzultant:

Ing. Jana Zdrálková

Ostrava 2013

Zadání bakalářské práce

Student:

Dominik Honěk

Studijní program:

B3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

3942R001 Nanotechnologie

Téma:

Charakterizace strukturních vlastností nanovermikulitů po acidifikaci

Characterization of structural properties of nanovermiculites after acidification

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce bude laboratorní modifikace nanovermikulitů z odlišných lokalit pomocí kyseliny chlorovodíkové za účelem přípravy vermikulitových nosičů nebo nanoplňiv. Charakterizace strukturních vlastností vermikulitů před a po chemické úpravě pomocí prvkové analýzy, rentgenových difrakčních záznamů, infračervených spekter a měřením specifického povrchu. Změny velikosti částic metodami skenovací elektronové mikroskopie a analýzou distribuce velikosti částic.

Bakalářská práce bude tvořena třemi částmi, které budou dále členěny:

1. Teoretická část bude řešena formou literární rešerše na téma:
 - Charakteristika struktury vermikulitu;
 - Acidifikace vermikulitů pro přípravu nanomateriálů;
 - Metody používané k charakterizaci struktury nanovermikulitů po acidifikaci.
2. Experimentální část bude zaměřena na:
 - přípravu zrnitostní frakce vermikulitů pod 40 μm pomocí mletí a sítování;
 - přípravu modifikovaných nanovermikulitů pomocí HCl,
 - fázová analýza pomocí rtg záznamů, změny vibračních vazeb vody na infračervených spektrech, změny specifického povrchu. Dokumentace tvaru a distribuce velikosti částic.
3. V závěrečné části budou vyhodnoceny a diskutovány výsledky bakalářské práce.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Weiss Z., Kužvart M. Jílové minerály jejich nanostruktura a využití. UK Praha, Karolinum 2005, 281 s.
2. Valášková M., Simha Martynková G. Vermiculite: Structural properties and examples of the use, p. 209-238 In: *Clay Minerals in Nature, their Characterization, Modification and Application* (Marta Valášková and Gražyna Simha Martynková, Eds.). INTECHOPEN.COM, 2012, ISBN 978-953-51-0738-5
3. Valášková M., Simha Martynková G., Matějka V., Barabaszová K., Plevová E., Měřinská D.: Organovermiculite nanofillers in polypropylene. *Appl. Clay Sci.* 2009, 43, 108-112.
4. Valášková M., Hundáková M., Kutláková Mamulová K., Seidlerová J., Čapková P., Pazdziora E., Matějová K., Heřmánek M., Klemm M., Rafaja, D. Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. *Geochim Cosmochim. Acta* 2010, 74, 6287-6300.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

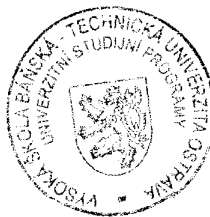
Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Marta Valášková, DSc.**

Datum zadání: 16. 11. 2012

Datum odevzdání: 15. 05. 2013



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



VYSOKÁ ŠKOLA BAŇSKÁ
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
705 01, Ostrava-Poruba
17. listopadu 15/2172



prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium

Tímto chci poděkovat své vedoucí bakalářské práce paní RNDr. Martě Valáškové, DSc. a odborné konzultantce paní Ing. Janě Zdrálkové nejen za odborný přístup, připomínky a cenné rady po stránce profesní, ale také za ochotu a trpělivost, jimiž mě provázeli při psaní této bakalářské práce.

Chci poděkovat také panu dr. Jonáši Tokarskému za poskytnutý atomární model vermikulitu.

P r o h l a š u j i,

že jsem celou bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu. Souhlasím s tím, že s výsledky mé bakalářské práce může být naloženo dle uvážení vedoucího bakalářské práce jako jejího spoluautora a doporučení vedoucího institutu.

V Ostravě dne 15. 5. 2013

.....

jméno a příjmení studenta

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2013

.....
jméno a příjmení studenta

.....
Dlouhá třída 57a, Havířov – Město

adresa trvalého pobytu studenta

Anotace:

Bakalářská práce se zaměřuje na přípravu a charakterizaci acidifikovaných nanovermikulitů ze dvou různých lokalit – Bulharska a Brazílie. Teoretická část práce je zaměřena na literární rešerši týkající se charakteristiky struktury vrstevnatých silikátů s ohledem na vermikulit a acidifikaci vermikulitů. V praktické části byly provedeny acidifikace na vermikulitech s různě koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Na základě prvkové analýzy, měření specifického povrchu, stanovení výměnné kationtové kapacity, rentgenové difrakční analýzy, infračervené spektroskopie, analýzy distribuce částic a skenovací elektronové mikroskopie byla provedena charakterizace strukturních vlastností nanovermikulitů před a po jejich modifikaci.

Počet stran: 39

Vzor citace: HONĚK, Dominik. *Charakterizace strukturních vlastností nanovermikulitů po acidifikaci*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce RNDr. Marta Valášková, DSc.

Klíčová slova: nanovermikulit, vrstevnatá struktura, acidifikace, strukturní charakterizace

Annotation:

This thesis is focused on the preparation and characterization of acidificated nanovermiculites from different areas – Bulgaria and Brazil. Characterization of phyllosilicate structure considering vermiculite and his acidification are discussed in theoretical part. The practical part of thesis aimed with the acidification of vermiculites with different concentration of hydrochloric acid. The structural properties of the nanovermiculites before and after acidification were determined based on the elemental analysis, measurement of specific surface area, determination of cation exchange capacity, X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy, analysis of particle size distribution and scanning electron microscopy.

Number of pages: 39

Specimen citation: HONĚK, Dominik. *Characterization of structural properties of nanovermiculites after acidification*. Ostrava, 2013. Bachelor theses. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Supervisor RNDr. Marta Valášková, DSc.

Keywords: nanovermiculite, layered structure, acidification, structural characterization

Obsah

Seznam zkratk.....	9
Seznam obrázků.....	9
Seznam tabulek.....	10
ÚVOD.....	11
I. Teoretická část.....	12
1 Jíly, jílové minerály, struktura fylosilikátů.....	12
1.1 Definice pojmů.....	12
1.2 Struktura silikátové vrstvy.....	13
1.2.1 Tetraedrická síť.....	13
1.2.2 Oktaedrická síť.....	13
1.2.3 Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě.....	15
1.2.4 Mezivrstvy a substituce kationtů.....	16
1.3 Základní druhy fylosilikátů.....	17
1.4 Zmenšování částic fylosilikátů.....	17
1.5 Acidifikace.....	19
1.6 Vermikulit.....	20
1.6.1 Vlastnosti vermiculitu využitelné pro nanomateriály.....	22
1.7 Aktivace vermiculitu mletím a charakterizace výsledků acidifikace.....	23
1.7.1 Mletí vermiculitu.....	23
1.7.2 Vermikulity po acidifikaci.....	24
II. Experimentální část.....	24
2 Cíle bakalářské práce.....	24
2.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie.....	25
2.2 Příprava zrnitostní frakce vermiculitu pod 40 µm.....	25
2.3 Příprava modifikovaných nanovermiculitů pomocí HCl.....	26
2.4 Analýza chemického složení.....	26
2.5 Stanovení kationtové výměnné kapacity.....	27
2.6 Analýza specifického povrchu.....	28
2.7 Fázová analýza pomocí rtg záznamů.....	29
2.8 Analýza infračerveného spektra pomocí FTIR.....	32
2.9 Analýza distribuce částic.....	35
2.10 Analýza tvaru částic pomocí skenovací elektronového mikroskopu.....	36
3 Diskuse výsledků.....	37
3.1 Bulharský vermiculit.....	37
3.2 Brazílský vermiculit.....	37
ZÁVĚR.....	39
Seznam použité literatury.....	40

Seznam zkratek

AAS	atomová absorpční spektroskopie
AES	atomová emisní spektroskopie
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles
ATR	zeslabená totální reflexe (angl. attenuated total reflectance)
BET	metoda stanovení SSA
Br	Brazílie
Bu	Bulharsko
CEC	kationtová výměnná kapacita (angl. cation exchange capacity)
FTIR	Fourier Transform Infrared
IČ	Infračervená spektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
O	oktaedrická síť
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SSA	specifický povrch (angl. specific surface area)
T	tetraedrická síť, nebo tetraedrický kation
V	vermikulit
XRD	rentgenová difrakce
XRF	rentgenová fluorescence
ZŽ	ztráta žíháním

Seznam obrázků

- Obr. 1 a) Model tetraedru s vyznačeným apikálním kyslíkem (O_a) a bazálními kyslíky (O_b), b) model tetraedrické sítě v polyedrickém zobrazení c) model tetraedrické sítě v atomárním zobrazení.
- Obr. 2 Orientace aniontů v oktaedrech do poloh cis a trans. O_a jsou označeny apikální kyslíky tetraedrů.
- Obr. 3 a) Schéma změny sledovaných úhlů $\varphi_1 - \varphi_6$ s určujícím úhlem míry ditrigonalizace α b) Schéma spojení tetraedrické (dole) a oktaedrické (nahore) sítě v 1:1 vrstvě se zdůrazněním na kompenzaci rozměrů.
- Obr. 4 Schéma struktury 1:1 (vlevo) a 2:1 (vpravo) vrstevnatých silikátů se zvýrazněným aluminiovým (O, OH) a siloxanovým (O-Si-O) povrchem.

- Obr. 5 Schéma acidifikace podle typu a) aktivace kyselinami, b) selektivní loužení.
- Obr. 6 Model struktury vermikulitu pomocí molekulárního modelování.
- Obr. 7 Graf poměrného zastoupení prvků ve vzorcích vermikulitů před a po acidifikaci.
- Obr. 8 Rentgenový difrakční záznam V_Bu před a po acidifikaci.
- Obr. 9 Rentgenový difrakční záznam V_Br před a po acidifikaci.
- Obr. 10 IČ spektra bulharského vermikulitu před a po acidifikaci.
- Obr. 11 IČ spektra brazilského vermikulitu před a po acidifikaci.
- Obr. 12 Závislost četnosti na průměrné velikosti částic studovaných vzorků.
- Obr. 13 Snímky ze SEMu V_Bu a V_Br před a po acidifikaci.

Seznam tabulek

- Tabulka 1 Klasifikace fylosilikátů.
- Tabulka 2 Chemické složení vzorků vermikulitů v hmotnostních procentech.
- Tabulka 3 Koncentrace Cd^{2+} ($\rho(\text{Cd}^{2+})$), navážka (m_n) pro stanovení CEC, vypočtené hodnoty CEC a naměřené hodnoty SSA studovaných vzorků přírodních a acidifikovaných vermikulitů.
- Tabulka 4 Identifikace vibrací ve vzorcích vermikulitů před a po jejich acidifikaci.

ÚVOD

Už od starověku využívalo lidstvo vlastností jílových minerálů tvrdnout po vysušení či vypálení k mnoha stavebním činnostem. Na stavbách, které přečkaly staletí, můžeme pozorovat um mistrů stavebního umění. V posledním století se však pozornost od velkolepých staveb přesunula na opačný konec velikostní škály, do mikro- a nanosvěta.

Jílové minerály byly v minulém století identifikovány jako přírodní nanomateriály a tím upoutaly pozornost akademické obce. Nejvýznamnější skupinu jílových minerálů tvoří vrstevnaté silikáty, na kterých jsou dlouhodobě studovány jejich vlastnosti po různých mechanických i chemických úpravách s ohledem na jejich budoucí průmyslové využití. Přírodní původ jílových minerálů je předurčuje k mnoha aplikacím všude tam, kde syntetické materiály nedokáží poskytnout podobné vlastnosti jako přírodní materiály, nebo by výroba materiálů o stejných vlastnostech byla drahá, ne-li nemožná.

V průmyslu jsou často pro sorpčních a katalytických účely připravovány materiály s jejich zvětšeným specifickým povrchem. Tato jednoduchá, levná a účinná reakce využívá loužení jílových minerálů v kyselinách.

Pro pochopení vlivu působení kyselin na strukturu vrstevnatých silikátů je znalost chemických a strukturních změn materiálu naprosto nezbytná. Tato bakalářská práce si klade za cíl charakterizovat strukturu přírodních vrstevnatých silikátů – vermikulitů před a po působení kyseliny chlorovodíkové. Výběr jílového minerálu vermikulitu byl motivován skutečností, že v současné době je v literatuře, na rozdíl od běžně studovaného montmorillonitu, pouze několik studií zabývajících se acidifikací vermikulitu.

I. Teoretická část

V teoretické části bakalářské práce je představena literární rešerše týkající se charakteristiky struktury vermikulitu, acidifikace vermikulitů pro přípravu nanomateriálů a metod používaných k charakterizaci struktury nanovermikulitů po acidifikaci.

1 Jíly, jílové minerály, struktura fylosilikátů

Jílové materiály jsou hojně využívány lidstvem již po celá staletí. Nejvíce byla využívána jejich vlastnost tvrdnout po vysušení či vypálení a změnit se na nový materiál – keramiku a cihly. V dnešní době však narůstá další významné využití jílových materiálů a to v oblasti nanotechnologií.

1.1 Definice pojmů

Jíl je směsný přírodní materiál primárně složený z jemně zrnitých minerálů, především fylosilikátů (vrstevnatých silikátů), který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody ztvrdne po vysušení či vypálení [1].

Jako *jílový minerál* můžeme označit všechny fylosilikáty, dále pak minerály skupiny alofánu, či některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, které udělují jílu plasticitu a vytvrzují se po vysušení či vypálení. Alofány, hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy jsou však minoritnímu složkami jílu [2].

Silikáty (křemičitany) jsou nejvýznamnější skupinou minerálů v zemské kůře. Silikáty jsou složeny z křemíku a kyslíku, kdy tyto dva prvky jsou spojeny kovalentní vazbou Si-O. Sloučenina křemíku s kyslíkem vytváří ve všech silikátech tetraedrickou základní strukturní jednotku – $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Tetraedry jsou různým způsobem pospojovány mezi sebou, čímž vytváří různé materiály lišící se vlastnostmi. Podle spojení tetraedrů mezi sebou zavedl Zoltai (1960) klasifikaci struktur silikátů do těchto pěti skupin:

- I. Struktury s nespojenými volnými tetraedry
- II. Struktury se skupinami tetraedrů
- III. Struktury s nekonečnými jednorozměrnými řetězci tetraedrů
- IV. Struktury s nekonečnými dvojrozměrnými sítěmi tetraedrů
- V. Struktury s nekonečnými trojrozměrnými sítěmi tetraedrů.

Fylosilikáty (vrstevnaté silikáty) jsou hlavními zástupci čtvrté skupiny silikátů s charakteristickými – nekonečně dvojrozměrnými sítěmi tetraedrů. Jedna fylosilikátová vrstva se skládá vždy z tetraedrické (T) a oktaedrické (O) sítě, přičemž složení jedné vrstvy je

buď 1:1 (T:O) nebo 2:1 (T:O:T). Charakteristickými materiály pro tuto strukturu jsou kaolinit, slídy, chlority, smektity, vermikulity a některé další minerály. Podle Weisse a Kužvarta (2005) se fylosilikáty rozlišují:

Planární fylosilikáty – obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů a oktaedrů

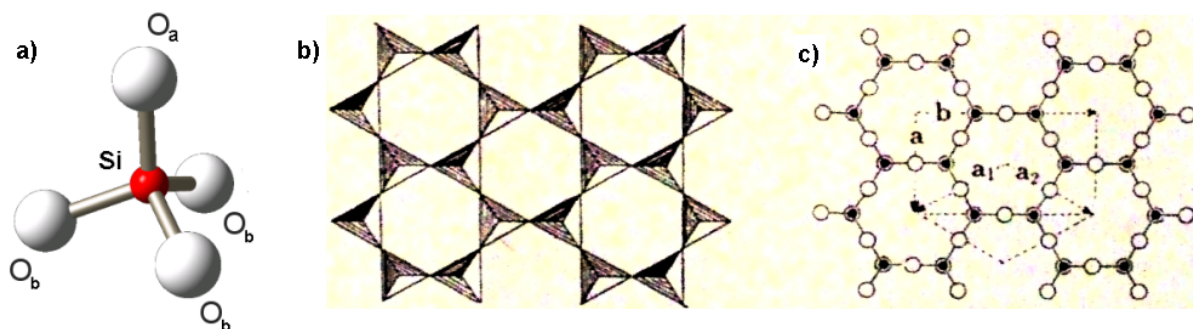
Neplanární fylosilikáty – dochází k periodickému narušení planární fylosilikátové struktury, ohnutí ba dokonce cylindrickému svinutí fylosilikátových sítí [2].

1.2 Struktura silikátové vrstvy

Každá vrstva fylosilikátů se skládá z tetraedrické a oktaedrické sítě, které jsou vzájemně spojeny.

1.2.1 Tetraedrická síť

Základní stavební jednotkou tetraedrické sítě je tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (Obr. 1a). Centrální kationt Si^{4+} může být substituován jinými kationty o stejném nebo nižším mocenství nejčastěji kationty Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . [2] Tři kyslíky v rovině se nazývají bazální kyslíky, jejich osamocený protějšek se nazývá apikální kyslík (Obr. 1a). Apikální kyslík spojuje síť tetraedrickou s oktaedrickou. Tetraedry v tetraedrické síti mají v ideálním případě hexagonální symetrii $P(6)mm$ (Obr. 1b). Tetraedry jsou vzájemně spojeny přes vrcholy bazálních kyslíků do dvourozměrné sítě.



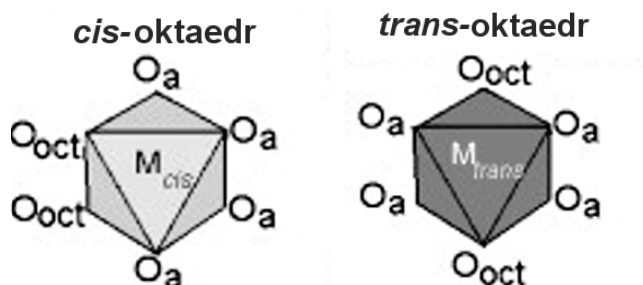
Obr. 1 – a) Model tetraedru s vyznačeným apikálním kyslíkem (O_a) a bazálními kyslíky (O_b), b) model tetraedrické sítě v polyedrickém zobrazení c) model tetraedrické sítě v atomárním zobrazení s vyznačenými vektory základní ortogonální buňky a a b a vektory poloviční hexagonální buňky a_1 a a_2 (upraveno a) podle [4] a b) podle [2]).

Chemické složení základní ortogonální buňky lze vyjádřit jako T_4O_{10} s ohledem na vektory a a b , poloviční hexagonální buňky s ohledem na vektory a_1 a b_1 pak jako T_2O_5 .

1.2.2 Oktaedrická síť

Základní stavební jednotkou oktaedrické sítě jsou oktaedry $[\text{MA}_6]^n$, kde M jsou označeny

centrální kationty oktaedru, kterými jsou například Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} (méně časté jsou substituce Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} a Ti^{4+}). Jako A jsou označeny obecně anionty, které se mohou vyskytovat ve struktuře fylosilikátů. Jsou jimi jak O^{2-} , tak OH^- , Cl^- či F^- . Anionty jsou v oktaedru uspořádány do poloh cis nebo trans. (Obr. 2).



Obr. 2 – Orientace aniontů v oktaedrech do poloh cis a trans. O_a jsou označeny apikální kyslíky tetraedrů (upraveno podle [5]).

Uspořádání oktaedrů v síti si lze představit takto: oktaedr položíme na podložku tak, aby dva protější opačně orientované trojúhelníky aniontů zaujímaly polohu rovnoběžnou s podložkou, a uprostřed nich se nachází centrální kationt. Trojici spodních aniontů označíme jako dolní a trojici aniontů nahoře jako horní. Další oktaedry přidáváme tak, aby vždy spolu sdílely jednu hranu. Společná hrana je tvořena sousedními anionty oktaedru, přičemž jeden z nich náleží dolní aniontové trojici a druhý horní aniontové trojici [2]. Strukturní jednotku pak tvoří tři navzájem spojené sousedící oktaedry.

Centrální pozice oktaedrů mohou být substituovány nebo také neobsazeny. V případě, kdy jsou všechny oktaedrické pozice fylosilikátů obsazeny, jsou podle způsobu obsazení charakterizovány označením:

- trioktaedrické– všechny tři centrální atomy M_1 , M_2 a M_3 jsou obsazeny kationty
- dioktaedrické – dva oktaedry jsou obsazeny a třetí je vakantní
- monooktaedrické – pouze jeden centrální atom ze tří sousedících M_1 , M_2 a M_3 je obsazen, zbylé dva jsou vakantní

Další dělení oktaedrických sítí fylosilikátů podle obsazení oktaedrických pozic stejnými nebo různými kationty publikoval Ďurovič (1994):

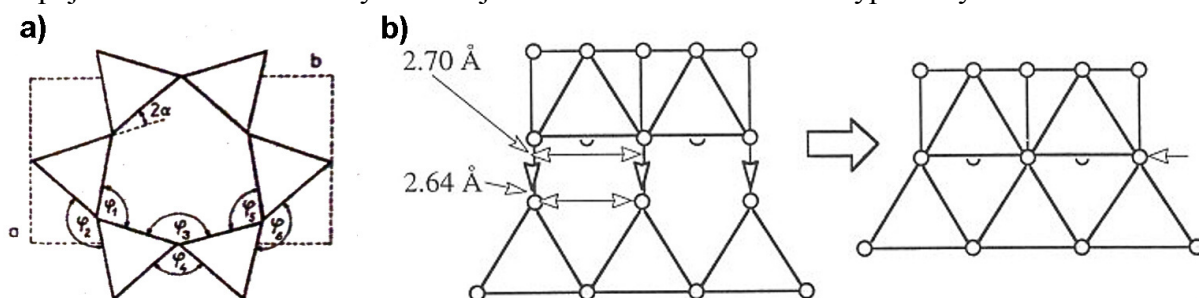
- homooktaedrické – centrální kationty oktaedrů ve strukturní jednotce (M_1 , M_2 a M_3) jsou kationty stejných prvků
- mesooktaedrické – jeden kationt z trojice M_1 , M_2 a M_3 je různý od zbylých dvou
- heterooktaedrické – všechny tři kationtové pozice v M_1 , M_2 a M_3 jsou obsazeny jinými prvky [6].

V literatuře je za dioktaedrickou sít' považována sít' s průměrným obsazením kationtů $\leq 2,5$ ve strukturní jednotce. Za trioktaedrickou sít' je pak považována sít' s průměrným obsazením kationtů $> 2,5$ ve strukturní jednotce.

1.2.3 Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě

Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě je uskutečňováno přes rovinu společných kyslíkových atomů. Vazby vzniklé tímto spojením mají charakter polarizovaných kovalentních vazeb. Toto spojení se realizuje u všech fylosilikátů a má zásadní význam ve struktuře fylosilikátů. Nesouhlas mezi rozměrem sítě tetraedrické a poměrné stabilní sítě oktaedrickou se kompenzuje desymetrizací sítě tetraedrické (Obr. 3b), tzv. *ditrigrinalizací* a celá tetraedrická sít' se deformuje. Jedná se o mírné natočení tetraedrů v tetraedrické síti (obr. 3a) tak, aby tetraedrická sít' co nejpřesněji navazovala na sít' oktaedrickou.

Spojením jedné tetraedrické sítě s jednou oktaedrickou sítí – vzniká typ vrstvy 1:1 a spojením dvou tetraedrických sítí s jednou oktaedrickou vzniká typ vrstvy 2:1.

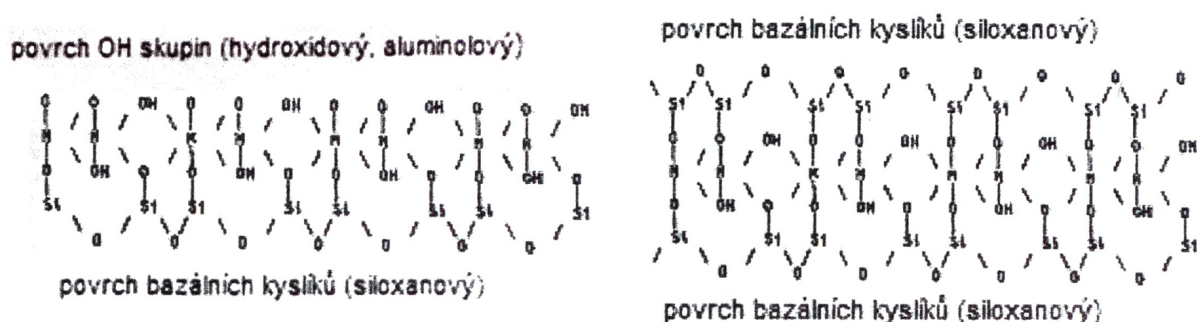


Obr. 3 – a) Schéma změny sledovaných úhlů $\phi_1 - \phi_6$ s určujícím úhlem míry ditrigrinalizace α
b) Schéma spojení tetraedrické (dole) a oktaedrické (nahore) sítě v 1:1 vrstvě se zdůrazněním na kompenzaci rozměrů (upraveno a) podle [2] a b) podle [7]).

U *Vrstvy 1:1* je spojení vytvořeno přes vrcholy apikálních kyslíků tetraedrů, které jsou sdíleny s oktaedry v jedné rovině. Povrch vrstvy 1:1 se skládá ze dvou rovin. Jedna strana vrstvy je tvořena rovinou bazálních kyslíků, často označovanou jako siloxanový povrch. Druhá strana vrstvy obsahuje roviny oktaedrických skupin OH^- a její povrch je označován jako hydroxylový nebo aluminiový (Obr. 4).

Složení *základní vzorcové jednotky* vrstvy 1:1 lze pak vyjádřit takto: $\text{T}_4\text{M}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, kde T je označení pro tetraedrické kationty, M označuje oktaedrické kationty. Poloviční hexagonální buňka s vektory \mathbf{a}_1 a \mathbf{a}_2 (Obr. 1c) je pak zapsána takto: $\text{T}_2\text{M}_3\text{O}_5(\text{OH})_4$. Tento vzorec bývá rozepsán podle zastoupených kationtů, kdy v první závorce jsou tetraedrické kationty a ve druhé závorce oktaedrické kationty:

$(\text{Si}, \text{R}^{3+})_2(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+}, \square)_3\text{O}_5(\text{OH})_4$, kde R^{2+} označuje dvojmocné kationty, R^{3+} trojmocné kationty a \square označuje vakanci v oktaedrické vrstvě.



Obr. 4 – Schéma struktury 1:1 (vlevo) a 2:1 (vpravo) vrstevnatých silikátů se zvýrazněným aluminiovým (O, OH) a siloxanovým (O-Si-O) povrchem (upraveno podle [8]).

Vrstva 2:1 je spojena ze dvou tetraedrických sítí, které jsou napojeny na síť oktaedrickou přes apikální kyslíky tetraedrů. Tyto kyslíkové atomy jsou pro obě sítě společné. Nesdílené atomy kyslíků z T vytvářejí dvě roviny bazálních kyslíků. Vrstva typu 2:1 se vyznačuje pouze dvěma siloxanovými povrchy. Složení základní vzorcové jednotky vrstvy 2:1 lze napsat ve tvaru $T_4M_6O_{10}(OH)_8$, poloviční hexagonální buňky pak $T_4M_3O_5(OH)_4$. Obecný krystalochemický vzorec 2:1 fylosilikátů lze zapsat ve tvaru

$(Si, R^{3+})_4(R^+, R^{2+}, R^{3+}, \square)_3O_{10}(OH)_2$, kde R^+ označuje jednomocné kationty a zbytek je označen stejně jako u předchozího vzorce vrstvy 1:1.

Pro obě idealizované vrstvy 1:1 i 2:1 platí, že jsou elektroneutrální a celkový náboj vrstvy $x = 0$. Pro fylosilikát 1:1 dioktaedrický lze uvést např. krystalochemický vzorec vyjadřující složení $(Si_{2,0})(Al_{2,0}\square_{1,0})O_5(OH)_4$ a pro fylosilikát 1:1 trioktaedrický vzorec $(Si_{2,0})(Mg_{3,0})O_5(OH)_4$. U dioktaedrického fylosilikátu 2:1 lze idealizovanou vzorcovou jednotku vyjádřit takto $(Si_{4,0})(Al_{2,0}\square_{1,0})O_{10}(OH)_2$, a u trioktaedrického fylosilikátu 2:1 jako $(Si_{4,0})(Mg_{3,0})O_{10}(OH)_2$.

1.2.4 Mezivrství a substituce kationtů

Prostor mezi dvěma vrstvami 1:1 nebo 2:1 se označuje jako *mezivrství*. V mezivrství jsou situovány kationty a molekuly vody, nebo je tento prostor prázdný a vrstvy jsou spojeny pouze pomocí van der Waalsových sil. V reálných fylosilikátech dochází k substituci základních atomů prvků s vyšším mocenstvím za atomy prvků s nižším mocenstvím (kap. 1.2.1 a 1.2.2), čímž vzniká na vrstvě náboj. Celkový náboj označen x je součtem náboje permanentního a náboje delokalizovaného. Permanentní náboj tvořící hlavní součást náboje na vrstvě vzniká již zmíněnou substitucí kationtů v tetraedrické a oktaedrické vrstvě. Delokalizovaný náboj vzniká na hranách krystalů, kde je ukončena tetraedrická a oktaedrická vrstva (např. na zlomech). Význam a velikost delokalizovaného náboje stoupá se zmenšující se velikostí samotných částic materiálu – více drobnějších částic, více hran, které ovlivňují

hodnotu delokalizovaného náboje. Ke kompenzaci náboje dochází v mezivrstevním prostoru. Jako příklad lze uvést trioktaedrický fylosilikát se substitucí v tetraedrech, což lze zapsat vzorcem $(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5})(\text{Mg}_{3,0})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, kdy se předpokládá vznik náboje na vrstvě $x = -0,5$. Vrstvy 1:1 a 2:1 s mezivrstevním prostorem a mezivrstevním materiálem tvoří základní silikátovou vrstvu, jejichž opakovaným kladením na sebe vzniká struktura fylosilikátů. Kationty v mezivrstevním prostoru jsou u některých fylosilikátů hydratovány a jsou označovány jako *výměnné kationty*, které během chemických reakcí snadno podléhají kationtové výměně.

1.3 Základní druhy fylosilikátů

Klasifikaci jílových minerálů a jejich zařazením se zabývá mezinárodní komise pro studium jílu AIPEA – Association Internationale pour l'Etude des Argiles. AIPEA byla založena v roce 1966 a její aktivity jsou zaměřeny na pořádání mezinárodních jílových konferencí a vypracování názvosloví a klasifikace jílových minerálů. Nomenklaturní komise AIPEA přijala klasifikaci vrstevnatých fylosilikátů podle Martin *et al.* (1991), podle které je nutno brát v úvahu tato kritéria:

1. Typ vrstev (1:1 nebo 2:1)
2. Obsah mezivrství (bez materiálu, hydratované kationty, nehydratované jedno- a dvojmocné kationty)
3. Náboj vrstvy x (bez náboje – skupina kaolinitů, 0,2 - 0,6 – skupina smektitů, 0,6 - 0,9 – skupina vermikulitů)
4. Typ oktaedrických sítí (dioktaedrické nebo trioktaedrické)
5. Chemické složení (distribuce v tetraedrech a oktaedrech)

Aktuální klasifikace planárních fylosilikátů podle Martin *et al.* (1991) je upravena podle výše uvedených kritérií v Tabulce 1. Detailnější dělení je popsáno v literatuře.

1.4 Zmenšování částic fylosilikátů

Velikost částic fylosilikátů významně ovlivňuje jejich disperzi, agregaci i reologické vlastnosti například při využití kaolinitů jako plniv nebo pigmentů do polymerů, gumy či papíru [10] [11]. Ke zmenšení částic jsou používány procesy nazývané *exfoliace* a *delaminace*.

Exfoliace představuje určitý stupeň separace vrstev původního fylosilikátu, které mohou být v disperzi, rozpouštědle nebo polymerní matrici na sobě nezávislé orientované. Exfoliací dochází k narušení orientace vrstev a přerušení vazebních sil mezi vrstvami. Nejjednodušší

příprava exfoliovaných jílových minerálů je metodou teplotního šoku (prudkého zahřátí) fylosilikátu [12].

Jako *delaminace* je označován proces, při kterém vznikají exfoliací jednotlivé vrstvy fylosilikátu [13]. Jiná definice delaminace byla zveřejněna Guggenheimem *et al.* (2012). Jejich definice zní: Delaminace je postup oddělování mezi rovinnými plochami sousedících vrstev, přičemž uložení vrstev je zachováno.

Tabulka 1 – Klasifikace fylosilikátů (upraveno podle [9]).

Skupina Náboj eq/(Si,Al) ₄ O ₁₀ Materiál v mezivrstvi	Oktaedrický charakter	
	Dioktaedrický	Trioktaedrický
	příklady	
<i>1:1</i> <i>Serpentin-kaolin</i> ~0 Bez materiálu nebo jen voda	Kaolinit (Si ₂) ^{IV} (Al ₂) ^{VI} O ₅ (OH) ₄	Serpentin (Si ₂) ^{IV} (Mg ₃) ^{VI} O ₅ (OH) ₄
<i>2:1</i> <i>Mastek-pyrophylit</i> ~0 Bez materiálu	Pyrophylit (Si ₄) ^{IV} (Al ₂) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂	Mastek (Si ₄) ^{IV} (Mg ₃) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂
<i>Smektity</i> ~0,2 – 0,6 Hydratované výměnné kationty	Montmorillonit (Si ₄) ^{IV} (Al _{2-y} Mg _y) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , y M ⁺ .nH ₂ O	Hektorit (Si ₄) ^{IV} (Mg _{3-y} Li _y) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , y M ⁺ .nH ₂ O
	Beidelit (Si _{4-x} Al _x) ^{IV} (Al ₂) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , x M ⁺ .nH ₂ O	Saponit (Si _{4-x} Al _x) ^{IV} (Mg ₃) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , x M ⁺ .nH ₂ O
<i>Vermikulity</i> ~0,6 – 0,9 Hydratované výměnné kationty	Vermikulit (Si _{4-x} Al _x) ^{IV} (Al _{2-y} Mg _y) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , (x+y)M ⁺	Vermikulit (Si _{4-x} Al _x) ^{IV} (Mg _{3-y} Li _y) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , (x-y)/2 Mg ²⁺
<i>Slidy pravé</i> ~0,9 – 1,0 Nehydratované Jednomocné kationty	Seladonit (Si _{4-x} Al _x) ^{IV} (Fe _{2-y} Mg _y) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , (x+y)K ⁺	Lepidolit (Si _{4-x} Al _x) ^{IV} (Mg _{3-y} Li _y) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , (x+y)K ⁺
	Muskovit (Si ₃ Al) ^{IV} (Al ₂) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , K ⁺	Flogopit (Si ₃ Al) ^{IV} (Mg ₃) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , K ⁺
<i>Křehké slidy</i> 1,8 – 2,0 Nehydratované Dvojmocné kationty	Margarit (Si ₂ Al ₂) ^{IV} (Al ₂) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , Ca ²⁺	Clintonit (SiAl ₃) ^{IV} (Mg ₂ Al) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₂ , Ca ²⁺
<i>Chlority</i> Variabilní Hydroxidová síť	Donbasit (Si ₃ Al) ^{IV} (Al ₄ Mg _{0,5}) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₃	Pennin (Si _{3,5} Al _{0,5}) ^{IV} (Mg _{5,5} Al _{0,5}) ^{VI} O ₁₀ (OH) ₃

Jednotlivé silikátové vrstvy, vzniklé jak procesem exfoliace, tak vrstvy vzniklé delaminací v polymerních matricích, modifikují jejich mechanické, tepelné či vodivé vlastnosti. Tenké filmy nanokompozitů mohou mít uplatnění jako senzory a materiály s požadovanými vlastnostmi, například odolnými otěru nebo odolné vysokým teplotám. Pokud však není experimentálně doložena realizovaná exfoliace nebo delaminace, je doporučeno označit výsledný stav separace silikátových vrstev termíny exfoliace/delaminace nebo delaminace/exfoliace [12].

1.5 Acidifikace

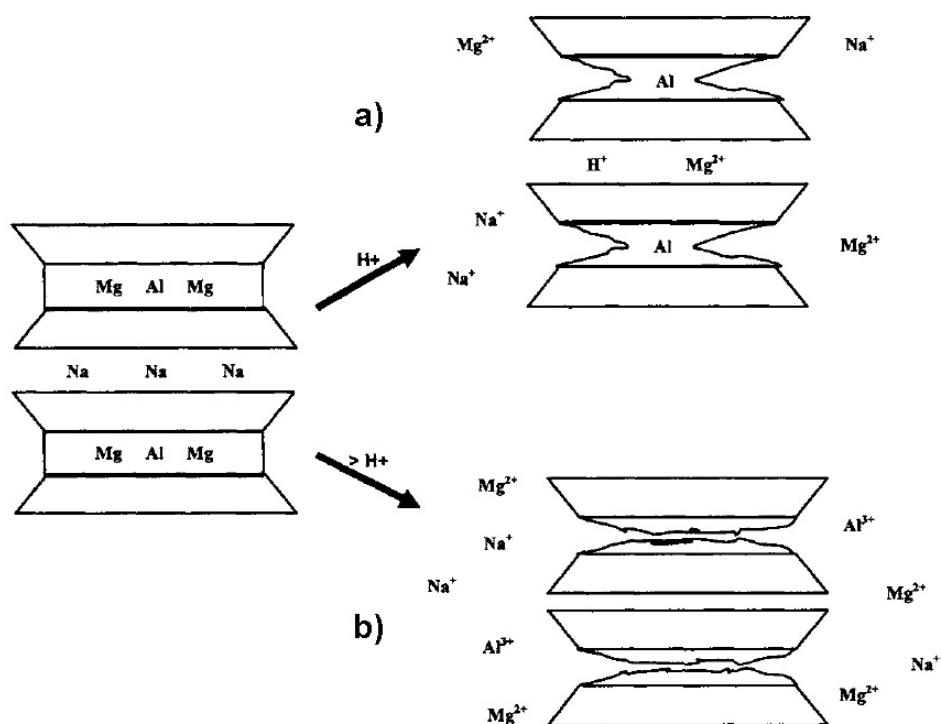
Modifikace jílových minerálů kyselinami se nazývá *acidifikace*. Do 60. let minulého století byly kyselinami modifikované smektity využívány jako katalyzátory, které přispívaly ke zvětšení výtěžku krakování ropy. Působení kyselin na jílové minerály je hojně využíváno i dnes. Tato reakce je průmyslově jednoduchá a také velice účinná. Komadel a Madejová (2006) označili postupy s použitím různě koncentrovaných anorganických kyselin jako:

- aktivace kyselinami (acid activation) (obr. 5a)
- kyselé rozpouštění (acid dissolution)
- selektivní loužení (selective leaching) (obr. 5b).

Výsledkem výše uvedených postupů je dosažení různých účinků destrukce struktury původního fylosilikátu, od aktivace a zvětšení specifického povrchu po působení slabými roztoky kyselin přes odstranění oktaedrických kationtů vlivem kyselého rozpouštění koncentrovanějšími kyselinami až po vznik amorfni Si-fáze po selektivním opakovaném loužení koncentrovanými kyselinami.

Takto lze připravit relativně levné sorbenty nebo průmyslové katalyzátory, které se pak využívají například při odbarvování olejů. Podle druhu použitých jílových minerálů jsou jejich vlastnosti po působení kyseliny charakteristické. Specifický povrch (SSA) u nebobtnajících bentonitů se zvětšuje, zatímco opačný trend – snížení SSA – je pozorován u bobtnajících bentonitů [15]. Větší povrch částice ovlivňuje také jejich agregaci, mísitelnost a disperzi v roztoku či polymeru, toto se týká například fylosilikátů – čím menší částice, tím větší povrch, zlepšuje se například jejich homogenní disperze v polymeru. Smektity nasyceny výměnnými kationty, které jsou pevně vázané v mezivrstvích, vykazují sníženou vyluhovatelnost v kyselinách a snížený SSA [15]. K důležitým postupům přípravy porézních materiálů – nejen fylosilikátů, ale také například aktivního uhlí – patří selektivní loužení v koncentrovaných kyselinách [16], [17]. Nejčastěji používanými kyselinami v praxi jsou kyselina chlorovodíková a kyselina sírová. Protóny v kyselém prostředí nahrazují výměnné

kationty z mezivrstev a poté narušují fylosilikátové vrstvy, z nichž uvolňují kovové kationty.



Obr. 5 - Schéma acidifikace podle typu a) aktivace kyselinami, b) selektivní loužení, upraveno podle [18].

Konečným produktem po dlouhém čase působení dostatečně koncentrované kyseliny je vždy amorfni porézní hydratovaný křemen s trojrozměrnou síťovanou strukturou [19]. Celkovou vyluhovatelnost 2:1 jílových minerálů ovlivňuje zejména:

- 1) Specifický povrch (SSA)
- 2) Charakter kationtů v oktaedrické a tetraedrické vrstvě
- 3) Podíl bobtnajících vrstev [8].

Aby byla oktaedrická síť zcela rozpuštěna je zapotřebí použít vysoké koncentrace minerálních kyselin (6 M HCl, 10 M HCl, 5 M H₂SO₄) po dlouhý čas (96 hodin) [20]. Vermikulit z lokality Santa Olalla (Španělsko) byl studován po loužení v 1 M HCl po dobu jedné hodiny. Při tomto pokusu byly zcela odstraněny Al³⁺ a Mg²⁺ ze struktury, zatímco Fe₂O₃ zůstal přítomen ve struktuře amorfniho křemene [21].

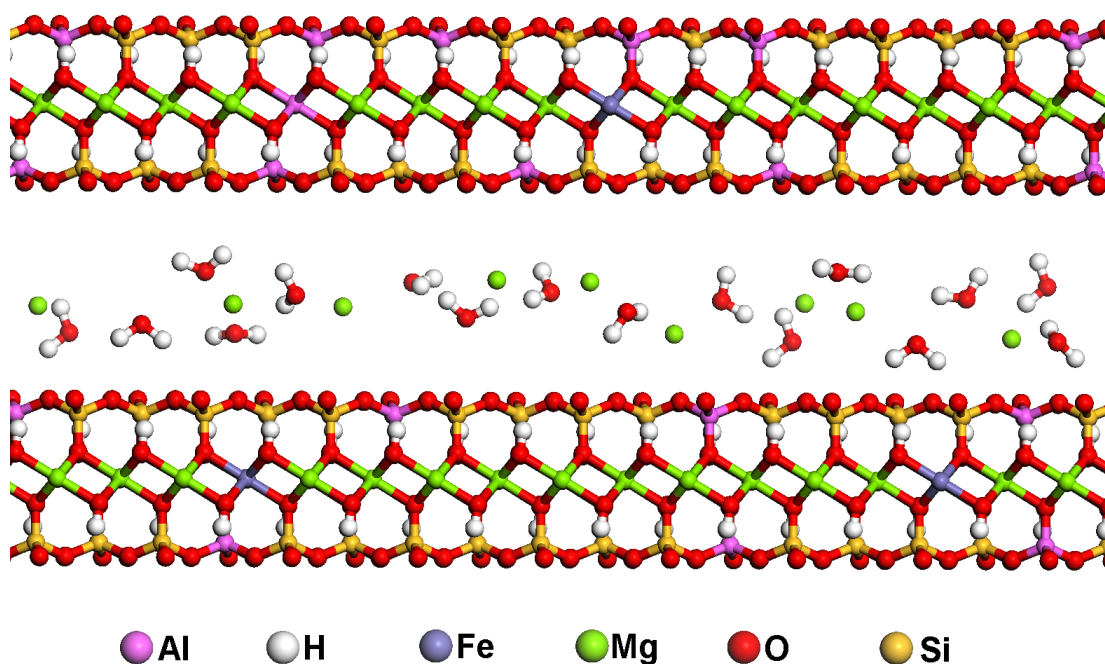
1.6 Vermikulit

Vermikulit je přírodní jílový minerál, který je zařazen do skupiny planárních fylosilikátů s typem vrstvy 2:1 (Obr. 6). V mezivrstvě vermiculitu se nacházejí hydratované výměnné kationty – převážně Mg²⁺, který se dostává do struktury při vzniku vermiculitu z biotitu zvětráváním. Velikost náboje 0,6 – 0,9 na vrstvě vermiculitu je dána součtem náboje

permanentního a náboje delokalizovaného. Náboj x na vrstvě vermikulitu je lokalizován v tetraedrech jako důsledek substituce Al^{3+} za Si^{4+} . V oktaedrech, po substitucí Mg^{2+} za Al^{3+} či Fe^{3+} , vzniká přebytek kladného náboje. Přírodní vermikulity lze nalézt jak v dioktaedrické tak trioktaedrické formě. Základem jejich identifikace je průměrná obsazenost oktaedrických pozic ve třech sousedících oktaedrech, která je vyjádřena krystalochemickým vzorcem, stanoveným na základě prvkové analýzy. Toto rozlišení lze také provést podle reflexe $d(006)$ na rentgenovém difrakčním záznamu. Podle Bailey (1980) je hodnota reflexe $d(060)$:

u dioktaedrických vermikulitů – 0,149 – 0,150 nm a

u trioktaedrických vermikulitů – 0,151 – 0,153 nm [22].



Obr. 6 – Model struktury vermikulitu pomocí molekulárního modelování (poskytl dr. Jonáš Tokarský).

U Mg-vermikulitu je dominantní kationt v oktaedrech Mg^{2+} , v tetraedrech je dominantním kationtem Si^{4+} částečně substituovaný Al^{3+} a v mezivrství se nachází hydratované výměnné kationty Mg^{2+} (Obr. 6). Hydratovaný kationt Mg^{2+} v mezivrství vytváří s šesti molekulami vody oktaedry, které byly popsány jako další oktaedrická vrstva, ve které hořík obsazuje jednu ze tří oktaedrických pozic. Tuto mezivrstevní síť lze interpretovat jako monooktaedrickou a zároveň jako mesooktaedrickou. Struktura přírodních vermikulitů je charakteristická tím, že molekuly vody vytvářejí nad a pod výměnnými kationty dvě roviny v mezivrství, což je typická struktura přírodních vermikulitů.

Mezivrství fylosilikátů, na jejichž vrstvách je přítomen náboj, obsahuje výměnné kationty, které lze vyměnit v roztoku soli. *Výměnná kapacita kationtů* (CEC) jílů podle IUPAC

vyjadřuje množství kladných iontů (kationtů) vázaných na negativní povrch jílového minerálu. Pro stanovení kationtové výměnné kapacity se zpravidla používají metody s použitím vysokých koncentrací roztoků solí octanu amonného nebo chloridu barnatého, při kterých je jílový minerál opakovaně sycen roztoky solí k dosažení celkové výměny kationtů. Kationtová výměna je reverzibilní děj a kationty lze zpětně vyměnit a zjistit jejich uvolněný obsah. Hodnota CEC se udává v cmol_c/kg (centimol kladného náboje (c) na kg jílu) nebo meq/100g (miliequivalenty na 100 g jílu).

1.6.1 Vlastnosti vermikulitu využitelné pro nanomateriály

Význam vermikulitu při přípravě nanomateriálů v posledních desetiletích velmi roste. Při přípravě nanomateriálů je využit jak povrch vermikulitu, tak i jeho mezivrstev. Na povrchu vermikulitu byly studovány a připraveny materiály se sorpčními a katalytickými účinky, mezivrstevní prostor vermikulitu byl studován pro přípravu funkčních nanomateriálů. Ve většině aplikací je vermikulit použit jako aditivum. Vermikulit je těžen jako hornina ve velkých kusech, pro aditivní použití musí být však upraven. Nejjednodušší úpravou je mletí vermikulitu. Mletím je možno získat materiál s menšími částicemi a zvětšeným specifickým povrchem. Takto aktivovaný vermikulit je startovacím materiálem pro jeho další modifikace a průmyslové využití.

Při velmi rychlém zahřátí vermikulitu (tzv. tepelnému šoku) dochází k rychlému úniku molekul vody z mezivrstev. Unikající vodní pára tlačí na silikátové vrstvy ve směru kolmém na jejich uložení, které se vlivem této síly nenávratně rozevírají a ohýbají. Tento proces je nazván *exfoliace*. Vzniklý materiál vykazuje nízkou hustotu a velmi dobrou teplotní odolnost. Tyto vlastnosti jsou dále použity v kompozitních materiálech například v polymerech. Při tomto procesu je narušena klasická vrstevnatá struktura fylosilikátů a také s mezivrstvím nelze dále pracovat a modifikovat jej na funkční nanomateriály.

Při exfoliaci dochází k narušení vrstevnaté struktury – zprohýbání vrstev a jejich dezorientaci při zachování vrstevnatosti struktury. Při procesu nazvaném *delaminace* dochází k odštěpování jednotlivých silikátových vrstev, které mohou být dále použity jako aditivum. Delaminaci lze uskutečnit pomocí ultrazvuku nebo interkalaci organických sloučenin do mezivrstev a následným zamíchání do polymerní matrice. Samostatné silikátové vrstvy vlivem velkého specifického povrchu snadno tvoří agregáty, proto se často při jejich přidávání do kompozitu používají jejich modifikované materiály.

K nedestruktivnímu zvětšení specifického povrchu materiálu byly vyvinuty a studovány další technologie. Jedná se zejména o vznik porézního materiálu při loužení v kyselinách.

Podle stupně výsledné porosity materiálu byly technologie přípravy nazvány *aktivace kyselinou*, *selektivní rozpouštění* a *selektivní loužení*. Tento porézní materiál je pak využit pro katalytické a sorpční účinky. V katalýze byla zejména významná zvětšená výtěžnost výroby benzínu při zpracování ropy. Ze sorpčních aplikací nelze opomenout absorpci průmyslových hnojiv, sorpce organických nepolárních látek z okolního prostředí, popřípadě nosiče pesticidů a herbicidů. Pro sorpci organických látek byl vermikulit přeměněn na funkční nanomateriál, jehož mezivrstvy bylo modifikováno organickými molekulami, které umožnili sorpci dalších organických látek.

1.7 Aktivace vermikulitu mletím a charakterizace výsledků acidifikace

Mletí jílových materiálů a acidifikace jsou základními procesy přípravy pro jejich další průmyslové využití. Tyto metody přípravy byly použity v této bakalářské práci.

1.7.1 Mletí vermikulitu

Tento proces je prekurzorem pro většinu přípravných metod. Vermikulity jsou mletím rozmělněny na menší částice, dochází také k porušení vrstevnaté struktury vermikulitu ve směru kolmém na pravidelný klad vrstev. Na rentgenových difrakčních záznamech vermikulitu po jeho různě intenzivním mletí lze pozorovat rozšířený profil bazální reflexe. Dlouhodobým mletím vermikulitu dochází k porušení jeho vrstevnaté struktury a vzniku amorfního materiálu, který neposkytuje na rentgenovém difrakčním záznamu bazální reflexe. Během praktických aplikací bylo vyvinuto a následně zdokonalováno mnoho technologických postupů mletí. Při mletí s použitím kapaliny (vody nebo aditiva) je docíleno potlačení agregace menších částic. Mlecí techniky se realizují v mlýnech kulových, vibračních, planetárních, tryskovém s použitím stlačeného vzduchu a dalších. U všech mlecích způsobů lze využít obou způsobů a to jak za sucha, tak i za mokra. Mlecí techniky následně ovlivňují výsledný materiál, liší se zejména v rozdílné distribuci či morfologii pomletých částic.

Při mletí materiálu vzrůstá jeho specifický povrch, mnoho studií se zabývalo optimalizací metody mletí.

Vermikulit z lokality Santa Ollala při 2 minutovém mletí v kulovém mlýně zvětšil svůj SSA z 1 m²/g na 39 m²/g. Po desetiminutovém mletí však hodnota SSA klesla na 20 m²/g a vznikl amorfní materiál [23]. Studium strukturních změn po mletí v kulovém mlýně studovali Pérez-Maqueda et al. (2004), jejich výzkum odhalil porušení okrajových částí ve vztahu ke zvětšení SSA. K podobným závěrům došla také Simha Martinková et al. (2007) při

studiu částic vermikulit po mletí v tryskovém mlýně [25]. Po vzájemném narážení vermikulitových v proudu stlačeného vzduchu částic byly pozorovány jejich zprohýbané a roztržené okraje.

1.7.2 Vermikulity po acidifikaci

Po acidifikaci vermikulitu je obvykle charakterizována změna hodnoty specifického povrchu (SSA) metodou *BET izotermy*. Z mezivrství a silikátové vrstvy jsou acidifikací uvolněny kationty, proto je vhodné charakterizovat chemické složení vermikulitu vzhledem k jeho původnímu materiálu. Běžně jsou používány metody *rentgenové fluorescence* (XRF), *atomové emisní spektroskopie* (AES) nebo *atomové absorpční spektroskopie* (AAS). V mezivrství se nalézají také molekuly vody, jejichž zastoupení je možné zjistit *ztrátou žíháním* (ZŽ). Dlouhodobé loužení ovlivňuje tvar, velikost a distribuci částic. Změna morfologie povrchu částic se běžně studuje pomocí *skenovacího elektronového mikroskopu* (SEM), změna velikosti a jejich distribuce se určuje na *analyzátoru velikosti distribuce částic*, tvar částic pak byl studován na fázové složení a strukturní změny jsou určeny na základě měření rtg difrakčních záznamů *rentgenovou difrakcí* (XRD) a infračervených spekter *infračervenou spektroskopií* (IČ). Výměnnou kationtovou schopnost vrstevnatého silikátu lze studovat stanovením *kationtové výměnné kapacity* (CEC).

II. Experimentální část

K experimentu byl vybrán jílový minerál vermikulit (V) ze dvou odlišných lokalit Brazílie (Br) a z Bulharska (Bu). Vermikulity byly nejdříve mechanicky upraveny mletím ve vibračním mlýně a následně síťovány na frakci pod 40 μm , která byla použita pro další experimenty. Tyto vzorky byly posléze chemicky modifikovány a to louženy v kyselině chlorovodíkové (HCl). Takto modifikované vermikulity byly charakterizovány použitím metod: AES, XRF, XRD, IČ, měření SSA, SEM a distribuce částic.

2 Cíle bakalářské práce

Hlavním cílem této bakalářské práce je charakterizace dvou přírodních vermikulitů ze dvou odlišných lokalit po působení kyseliny chlorovodíkové a posouzení změn struktury z hlediska možnosti vhodné aplikace – katalyzátorů nebo sorbentů.

2.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie

Seznam použitých přístrojů a laboratorních pomůcek:

- laboratorní vibrační mlýn VM4
- zařízení pro síťovou analýzu Retsch VE 1000
- atomový emisní spektrometr JY 24 s indukčně vázaným plazmatem
- rentgenový práškový difraktometr Rigaku Ultima IV
- IČ spektrometr Nicolet 6700 FT-IR
- analyzátor specifického povrchu Sorptomatic 1990
- atomový absorpční spektrometr UNICAM 969
- skenovací elektronový mikroskop PHILIPS XL-30
- analyzátor distribuce částic HORIBA Partica LA-950
- magnetické míchačky Hei-Tec, s ohřevem
- laboratorní centrifuga Eppendorf 5702
- laboratorní třepačka GFL
- sušárna Memmert
- laboratorní váhy
- běžné laboratorní sklo
- testovací proužky – Qauntofix chloride
- membránový filtr – Pragopor 2.

Seznam použitých materiálů a chemikálií:

- 37% roztok kyseliny chlorovodíkové HCl (použité koncentrace 0,5 mol.l⁻¹ a 1 mol.l⁻¹), Lach-Ner
- dusičnan kademnatý – CdNO₃ · 4 H₂O, (použitá koncentrace (Cd²⁺) = 3 g.l⁻¹), Sigma Aldrich
- 65% roztok kyseliny dusičné – HNO₃ (použitá koncentrace 2 mol.l⁻¹), Lach-Ner
- demineralizovaná voda.

2.2 Příprava zrnitostní frakce vermikulitu pod 40 μm

K mletí přírodních vermikulitu byl použit laboratorní vibrační mlýn (VM4). Vzorky byly nasypány do tří čtvrtin objemu mlecí nádoby vibračního mlýnu a pomlety po dobu 2 minut. Pomleté vzorky byly síťovány vždy po dobu 4 minut s amplitudou 1,3 mm a byla získána

frakce pod 40 μm . Takto připravené vzorky byly označeny jako V_Bu a V_Br.

2.3 Příprava modifikovaných nanovermikulitů pomocí HCl

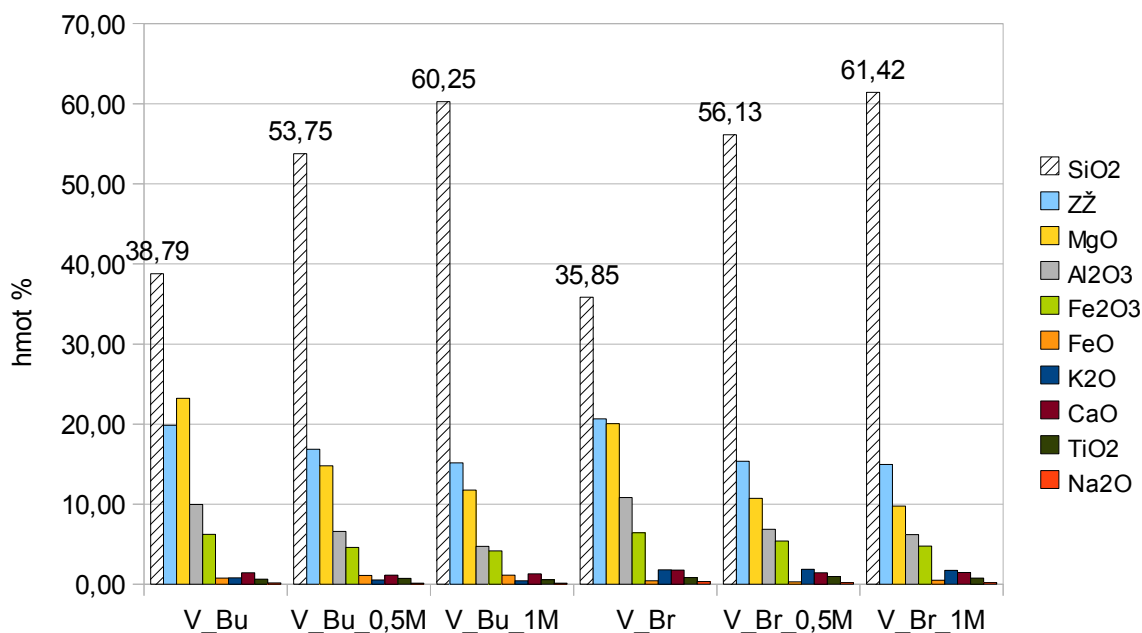
5g vzorku V_Bu nebo V_Br bylo naváženo do Erlenmayerovy baňky a poté bylo přidáno 200 ml roztoku HCl o koncentraci 0,5 M nebo 1 M. Suspenze byly poté míchány a zahřívány po dobu 4 hodin na elektromagnetických míchačkách při teplotě 80°C. Vzorky byly poté odstředěny a několikrát promývány demineralizovanou vodou až do vymizení pozitivní reakce na chloridy. Zkouška na přítomnost chloridů byla provedena pomocí testovacích proužků. Vymizení reakce nastalo zpravidla mezi čtvrtým až šestým promytím vzorku. Po promytí byly vzorky vysušeny v sušárně při teplotě 80°C po dobu 24 hodin. Po vysušení byly jednotlivé vzorky rozetřeny v achátové třecí misce na jemný prášek a označeny V_Br_0,5M, V_Br_1M, V_Bu_0,5M a V_Bu_1M.

2.4 Analýza chemického složení

Pomocí atomového emisního spektrometru (JY 24) s indukčně vázaným plazmatem byly stanoveny koncentrace Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} a celkového obsahu Fe. Koncentrace Fe^{2+} byla titračně stanovena jako FeO s použitím 0,1 M roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ po předchozím celkovém rozkladu vzorků v HCl, HF a ve směsi kyselin ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$). Koncentrace SiO_2 byla stanovena energodisperzním polarizačním rentgenovým fluorescenčním spektrometrem (SPECTRO XEPOS). Vzorky byly smíchány s voskem a vylisovány do formy pelet o průměru 32 mm. Obsah vody ve vzorcích byl stanoven ztrátou žiháním (ZŽ) při teplotě 1000°C. Z analyzovaných dat (Tabulka 2) byl sestaven graf poměrného zastoupení prvků ve vzorcích vermikulitů (Obr. 7). Každý prvek byl přepočten na svou oxidickou formu podle chemické rovnice vzniku oxidu z prvku. Z Tabulky 2 i z Obrázku 7 lze vidět, že acidifikací se uvolňují kationty (Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) i voda ze struktury vermikulitů a dochází k nárůstu obsahu SiO_2 . Po loužení vzorků vermikulitů v 1M HCl došlo k nárůstu podílu SiO_2 u vzorku V_Bu z 37,58 hm % na 61,74 hm % a u vzorku V_Br z 35,85 hm. % na 61,42 hm. %.

Tabulka 2 – Chemické složení vzorků vermikulitů v hmotnostních procentech.

Označení vzorku	SiO_2 [hm.%]	Na_2O [hm.%]	K_2O [hm.%]	MgO [hm.%]	CaO [hm.%]	Al_2O_3 [hm.%]	TiO_2 [hm.%]	Fe_2O_3 [hm.%]	FeO [hm.%]	ZŽ [hm.%]
V_Bu	38,79	0,19	0,82	23,2	1,46	9,98	0,65	6,24	0,79	19,87
V_Bu_0,5M	53,75	0,13	0,54	14,8	1,15	6,59	0,75	4,62	1,12	16,87
V_Bu_1M	60,25	0,13	0,43	11,8	1,32	4,72	0,57	4,15	1,15	15,17
V_Br	35,85	0,35	1,82	20,1	1,78	10,8	0,85	6,45	0,46	20,67
V_Br_0,5M	56,13	0,20	1,87	10,7	1,44	6,86	0,98	5,40	0,33	15,36
V_Br_1M	61,42	0,20	1,75	9,77	1,48	6,20	0,77	4,77	0,51	14,98



Obr. 7 – Graf poměrného zastoupení prvků ve vzorcích vermikulitů před a po acidifikaci.

2.5 Stanovení kationtové výměnné kapacity

Hodnota CEC byla určována na základě iontovýmenné reakce mezi vzorkem a roztokem dusičnanu kademnatého. Kademnaté kationty byly zachyceny vermikulitem v mezivrstevním prostoru za souběžného uvolnění původních kationtů. Po určité době dochází k ustanovení termodynamické rovnováhy mezi vzorkem vermikulitu a roztokem Cd^{2+} iontů. Vzniklý Cd^{2+} -vermikulit byl vyluhován v kyselině dusičné a CEC byla určena na základě zpětného uvolnění Cd^{2+} ze struktury vermikulitu.

Postup přípravy: K 0,1 g vzorku bylo přidáno 50 ml roztoku $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Suspenze byla třepána po dobu 20 minut a poté byla odstředěna v laboratorní centrifuze (20 minut, 4500ot./min). Po ukončení odstřeďování byl supernatant slit a opět bylo přidáno 50 ml čerstvého roztoku $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, třepáno a odstředěno. Celý tento proces byl opakován 4krát za vzniku Cd^{2+} -vermikulitu. Po 4. sycení byl vzorek přefiltrován přes membránový filtr a promyt 50ml demineralizované vody. Posléze byl vzorek seškrábán na hodinové sklíčko, vysušen při teplotě 40°C a poté rozetřen ve třecí misce. Rozetřený vzorek byl zvážen (m_n), bylo přidáno 100 ml studené 2 M HNO_3 a třepáno 24 hodin. Následovalo odstředění (20 minut, 4500ot./min) a filtrování. Zbytek na filtru byl promyt 50 ml horké (60°C) 2 M HNO_3 . Výluh byl doplněn na 200 ml (V_i). Stanovení koncentrace Cd^{2+} iontů bylo provedeno metodou atomové absorpční spektroskopie (AAS). Vypočtené hodnoty výměnné kapacity jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 3.

Výpočet CEC:

$$CEC = C \cdot Z = \frac{c}{m_n} \cdot V_r \cdot Z = \frac{\rho \cdot V_r \cdot Z}{M \cdot m_n} \quad (1)$$

kde C je molální koncentrace [mmol.l^{-1}]
 Z - náboj iontu []
 m_n - hmotnost navážky Cd^{2+} -vermikulitu [mg]
 V_r - objem roztoku [l]
 ρ - hustota (koncentrace) stanovená spektrometrem [mg.l^{-1}]
 M - molární hmotnost Cd^{2+} [g.mol^{-1}].

Příklad výpočtu CEC:

$$CEC = \frac{\rho \cdot V_r \cdot Z}{M \cdot m_n} = \frac{32,00 \text{ mg l}^{-1} \cdot 0,2 \text{ l} \cdot 2}{112,41 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,106 \text{ mg}} = 1,07 \text{ meq g}^{-1}$$

Tabulka 3 – Koncentrace Cd^{2+} (ρ (Cd^{2+})), navážka (m_n) pro stanovení CEC, vypočtené hodnoty CEC a naměřené hodnoty SSA studovaných vzorků přírodních a acidifikovaných vermikulitů.

Označení vzorku	ρ (Cd^{2+}) [mg.l^{-1}]	m_n [mg]	CEC [meq.g^{-1}]	SSA [m^2/g]
V_Bu	32,00	0,106	1,07	29
V_Bu_0,5M	5,63	0,063	0,32	261
V_Bu_1M	3,20	0,053	0,21	273
V_Br	33,00	0,101	1,16	14
V_Br_0,5M	3,65	0,043	0,30	191
V_Br_1M	4,08	0,049	0,30	226

2.6 Analýza specifického povrchu

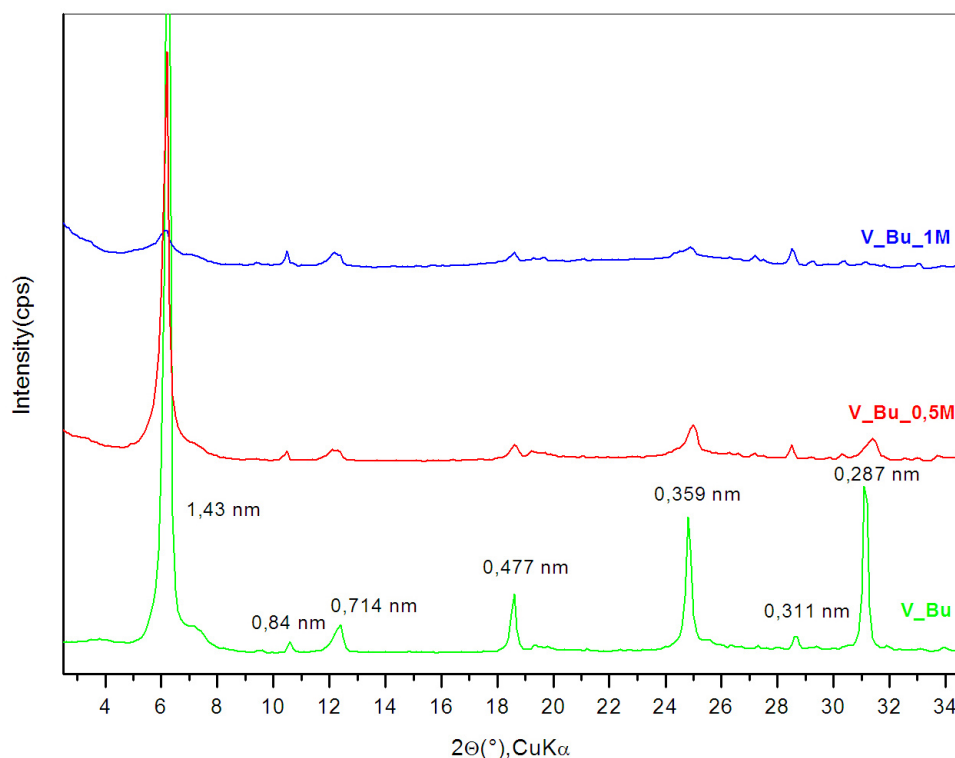
Analýza specifického povrchu (SSA) byla provedena na přístroji Sorptomatic 1990 (Thermo Electron Corporation, USA) v měření adsorpční izotermu, naměřená data byla vyhodnocena výpočtovým modelem BET. Výsledné velikosti specifických povrchů jsou srovnány v Tabulce 3.

Při srovnávání vzorků v Tabulce 3 je patrné, že acidifikované vermikulity vykazují značný nárůst hodnot SSA. U acidifikovaných vzorků bulharského vermikulitu došlo vzhledem k přírodnímu vermikulitu ke zvětšení hodnoty z $29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na $261 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Bu_0,5M, resp. $273 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Bu_1M. U brazilského vermikulitu došlo také ke zvětšení SSA ze $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ na $191 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Br_0,5M, resp. na $226 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Br_1M. Použití kyseliny mělo zásadní vliv na velikost SSA, přičemž rozdíl mezi 0,5 M HCl a 1 M HCl nebyl tak výrazný. Přesto koncentrovanější kyselina zvyšovala hodnoty SSA více.

2.7 Fázová analýza pomocí rtg záznamů

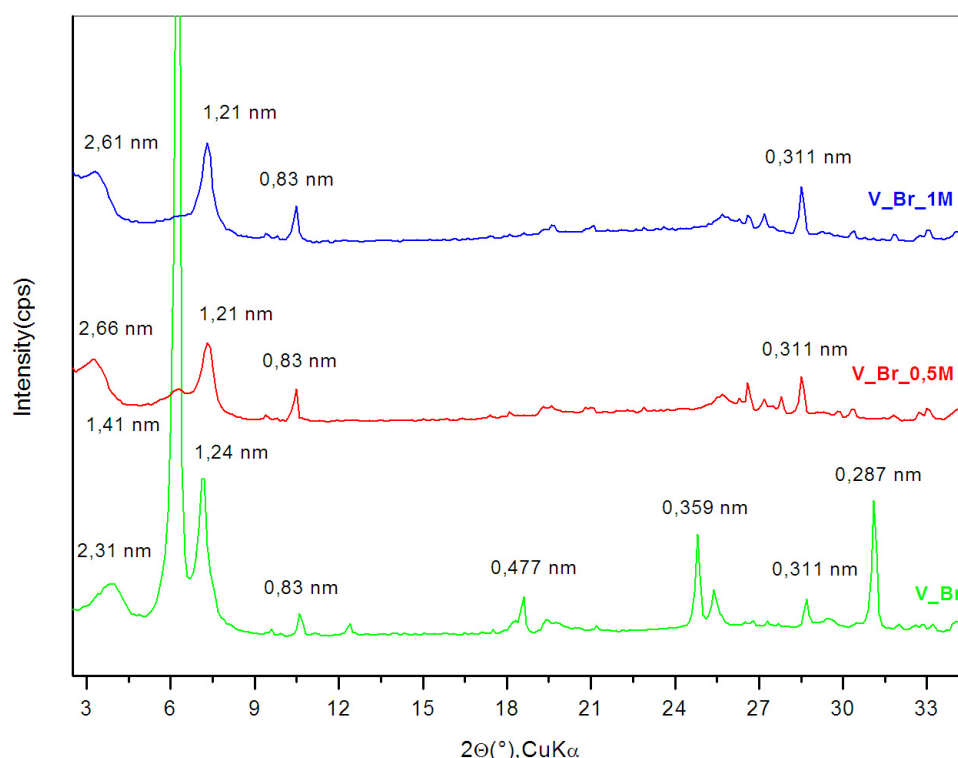
Fázová analýza pomocí rentgenového záření byla provedena na rentgenovém práškovém difraktometru Rigaku Ultima IV (Japonsko) v Bragg-Brentanově uspořádání se scintilačním detektorem. Přístroj využívá měděnou lampu jako zdroj záření o charakteristické vlnové délce $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 0,154$ nm. Záznamy byly pořízeny za konstantních podmínek napětí 40 kV a proudu 40 mA po dobu 2100 s.

Výsledný difraktogram přírodního V_Bu (Obr. 8) ukázal intenzivní bazální reflexe s hodnotami mezivrstevních vzdáleností $d(002) = 1,43$ nm, $d(004) = 0,714$ nm, $d(006) = 0,477$ nm, $d(008) = 0,359$ nm a $d(0010) = 0,287$ nm. Nejintenzivnější hodnota bazální reflexe byla stanovena na 1,43 nm, což odpovídá mezivrství, ve kterém jsou uloženy dvě roviny molekul vody obklopující výměnné kationty [26]. Po acidifikaci 0,5 M HCl lze na difrakčním záznamu vidět, že profily bazálních reflexí V_Bu_0,5M jsou rozšířené a málo intenzivní s výjimkou reflexe (002). Intenzita této reflexe výrazně poklesla ve vzorku V_Bu_1M po jeho acidifikaci 1 M HCl. Na difrakčním záznamu V_Bu (Obr. 8) byly identifikovány příměsi ostatních minerálů podle hodnot $d(001) = 0,84$ nm a $d(003) = 0,311$ nm, které byly pozorovány i po působení 0,5 M a 1 M HCl.



Obr. 8 – Rentgenový difrakční záznam V_Bu před a po acidifikaci.

Na difrakčním záznamu přírodního V_Br (Obr. 9) byly identifikovány příměsi ostatních minerálů podle hodnot $d(001) = 0,83 \text{ nm}$ a $d(003) = 0,311 \text{ nm}$, které byly pozorovány i po působení $0,5 \text{ M}$ a 1 M HCl . Tři bazální reflexe (002) odpovídají přítomnosti krystalických domén s různým obsahem vody v mezivrstvích vermikulitu [8]. Intenzivní bazální reflexe s hodnotou mezivrstevní vzdáleností $1,41 \text{ nm}$ odpovídá dvěma rovinám molekul vody okolo hydratovaného kationtu. Bazální reflexe s hodnotou $1,24 \text{ nm}$ je typická pro jednu rovinu molekul vody okolo mezivrstevních kationtů a bazální reflexe s hodnotou $2,31 \text{ nm}$ odpovídá superstruktuře vzniklé po interstratifikaci jedné vrstvy hydratovaných molekul. Ostatní bazální reflexe odpovídají rovinám (006), (008) a (0010).



Obr. 9 – Rentgenový difrakční záznam V_Br před a po acidifikaci.

U V_Br_0,5M po acidifikaci došlo k výrazné redukci intenzity bazální reflexe $1,41 \text{ nm}$ a její následné reflexe (006), (008) a (0010). Zbývající reflexe s hodnotou $1,21 \text{ nm}$ odpovídají struktuře vermikulitu s jednou rovinou molekul vody v mezivrstvích. Toto číslo je nižší než u přírodních vermikulitů, došlo ke stlačení vrstev. Hodnota $2,31 \text{ nm}$ u V_Br se posunula na hodnotu $2,66 \text{ nm}$, která odpovídá superstruktuře vzniklé po interstratifikaci jedné a dvou vrstev hydratovaných molekul vody. Strukturu V_Br_1M lze charakterizovat jako smíšenou strukturu tvořenou jednou vrstvou molekul vody a superstrukturou ($2,61 \text{ nm}$) vzniklou interstratifikací jedné a dvou vrstev hydratovaných molekul.

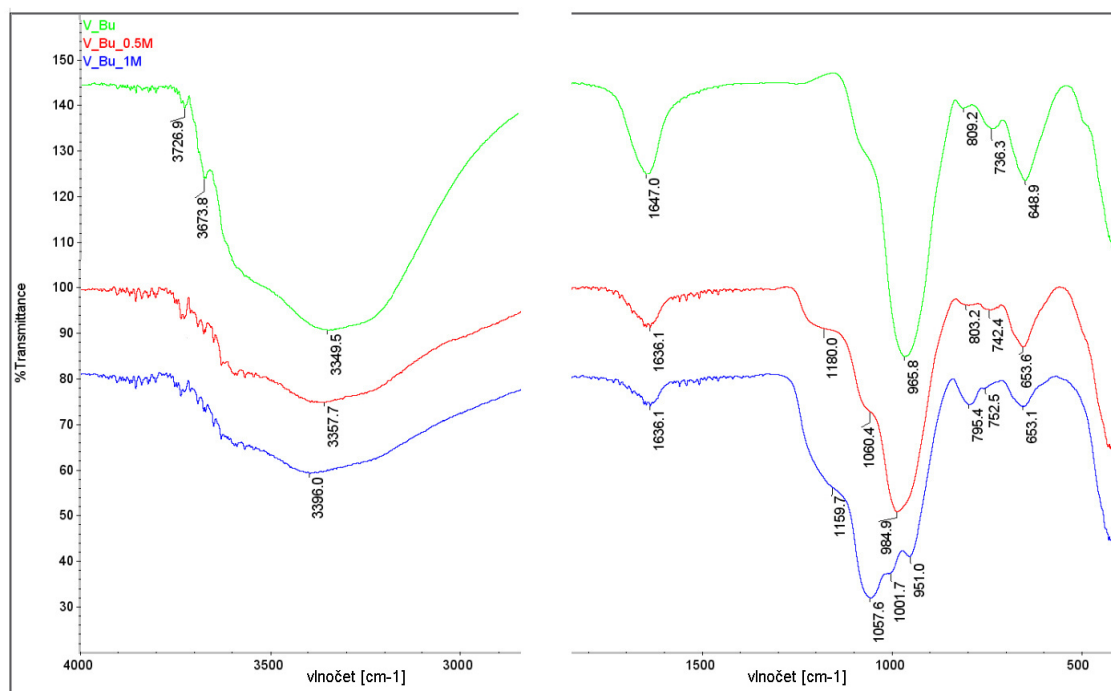
2.8 Analýza infračerveného spektra pomocí FTIR

K analýze byl použit přístroj IČ spektrometr Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Nicolet, USA). Uvnitř je zabudován interferometr Vectra, který dosahuje standardního nominálního spektrálního rozlišení $0,4 \text{ cm}^{-1}$. Tento IČ spektrometr měří metodou ATR (tzv. zeslabená totální reflexe) s použitím diamantového ATR nástavce. Spektrometr měří spektra v rozsahu vlnočtu $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

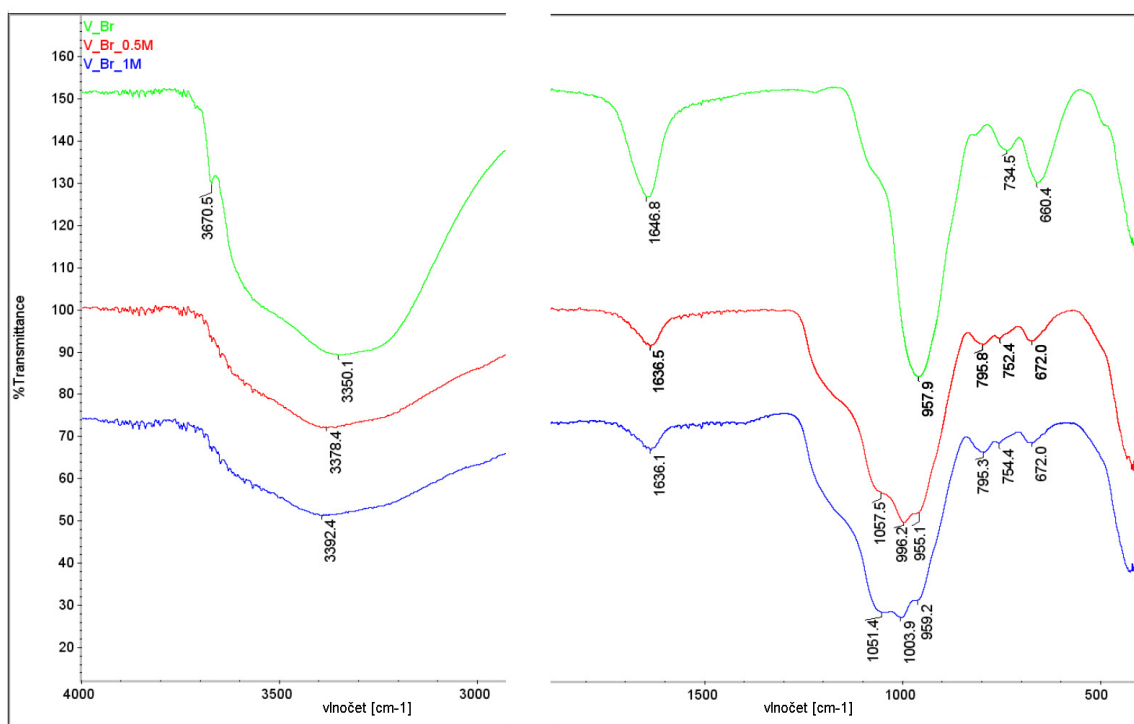
Naměřená infračervená spektra bulharského vermikulitu před a po acidifikaci jsou na obr. 10 a IČ spektra brazilského vermikulitu jsou na obr. 11. Identifikace vibrací je uvedena v Tabulce 4.

Tabulka 4 – Identifikace vibrací ve vzorcích vermikulitů před a po jejich acidifikaci.

V_Bu	V_Bu_0,5M	V_Bu_1M	V_Br	V_Br_0,5M	V_Br_1M	Identifikace vibrací
Vlnočty [cm^{-1}]			Vlnočty [cm^{-1}]			
3727						Valenční OH Mg_3OH
3674			3671			Valenční OH Mg_2AlOH
3350	3357	3396	3350	3378	3392	OH vody
1647	1636	1636	1647	1637	1636	Deformační H-O-H vody
	1180	1160				Valenční Si-O amorfni křemen
	1060	1058		1058	1051	Valenční Si-O amorfni křemen
		1002		996	1004	Valenční Si-O amorfni křemen
	985	951		955	959	Valenční Si-O amorfni křemen
966			958			Si-O
809	803	795		796	795	Valenční Si-O amorfni křemen
	742	753		752	754	Valenční Si-O amorfni křemen
736			735			Valenční Si-O
	654	653		672	672	Valenční Si-O amorfni křemen
649			660			Valenční $\text{Mg}_3\text{OH} + \text{Mg}_2\text{AlOH} + \text{Si-O}$



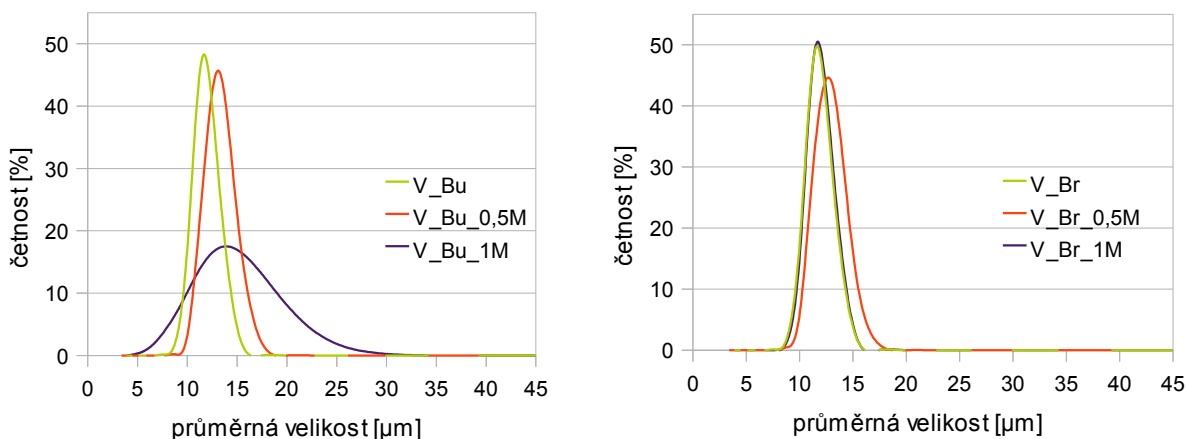
Obr. 10 – IČ spektra bulharského vermikulitu před a po acidifikaci.



Obr. 11 – IČ spektra brazilského vermikulitu před a po acidifikaci.

2.9 Analýza distribuce částic

Analýza distribuce částic byla provedena na přístroji HORIBA Partica LA-950, který využívá techniky laserové difrakce. Předností tohoto přístroje je velmi vysoký rozsah měření od 0,01 μm do 3000 μm díky nové optické konfiguraci obsahující spoustu zrcadel a dva světelné zdroje s rozdílnou vlnovou délkou. Výsledky analýz pro oba vermikulity přírodní i acidifikované formy jsou zobrazeny na obrázku 12.



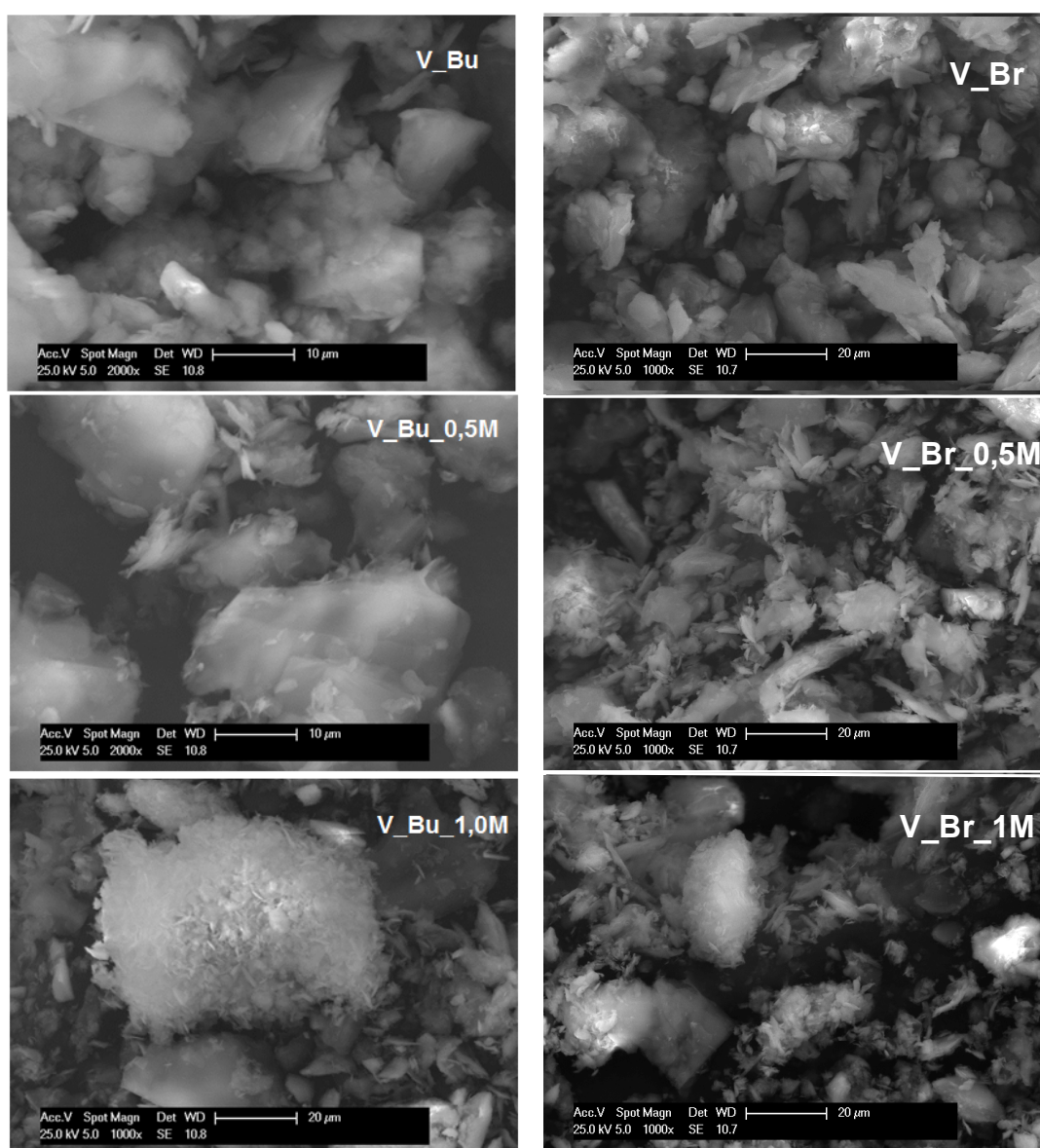
Obr. 12 – Závislost četnosti na průměrné velikosti částic studovaných vzorků.

Průměrná velikost částic ve vzorcích vermikulitů přírodních i acidifikovaných je přibližně stejná: u V_Bu, V_Bu_0.5M a V_Bu_1M je 11,9 ($\pm 0,5$) μm a u V_Br, V_Br_0.5M a V_Br_1M 11,2 ($\pm 0,6$) μm a jejich průměrná četnost se pohybuje kolem 45%. Rozdíly však

byly zjištěny u těchto částic ve vzorku V_Bu_1M, kdy jejich četnost klesla na 17%. Na obr. 12 lze z grafů vidět, že všechny vzorky až na V_Bu_1M vykazují úzkou distribuci částic. U všech vzorků se velikost částic pohybovala v rozmezí 8,00 – 18,00 μm , pouze zmíněný V_Bu_1M vykazoval rozšířený interval velikostí částic od 5,00 do 30,00 μm .

2.10 Analýza tvaru částic pomocí skenovací elektronového mikroskopu

Vzorky vermikulitu byly analyzovány skenovacím elektronovým mikroskopem PHILIPS XL-30 vybaveným detektorem sekundárních elektronů. Vzorky byly naprášeny vodivou vrstvou Au. Šupiny původních vermikulitů V_Bu a V_Br s hladkým povrchem a ukončenými hranami tvoří agregáty o průměrné velikosti 10 μm (V_Bu) a 20 μm (V_Br). Po acidifikaci se šupinovité částice rozpadají na menší, jejich okraje jsou zprohýbané a roztřepené.



Obr. 13 – Obr. Snímky ze SEMu V_Bu a V_Br před a po acidifikaci.

3 Diskuse výsledků

Jednotlivé analýzy poskytují výsledky, které umožňují charakterizaci strukturních vlastností dvou odlišných vzorků vermikulitů po aktivaci kyselinou chlorovodíkovou.

3.1 Bulharský vermikulit

Přítomnost mezivrstevních kationtů (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) významně ovlivnila výměnnou kapacitu vermikulitů po jeho acidifikaci. Acidifikované vzorky vykazovaly troj- až pětinasobný pokles výměnné kapacity, a to z hodnoty $1,07 \text{ meq.g}^{-1}$ stanovené pro V_Bu na hodnotu $0,32 \text{ meq.g}^{-1}$ pro V_Bu_0,5M a $0,21 \text{ meq.g}^{-1}$ pro V_Bu_1M. Acidifikace se pozitivně projevila na zvětšení hodnoty specifického povrchu. Hodnota SSA vzrostla z původních $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Bu osminásobně na $261 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Bu_0,5M a až desetinásobně na $273 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Bu_1M. Rozdíl mezi 0,5 M a 1 M HCl nebyl tak výrazný, přesto koncentrovanější kyselina způsobila větší nárůst hodnoty SSA.

Strukturní změny V_Bu po acidifikaci byly hodnoceny podle záznamů z rentgenové difrakční analýzy. Přírodní bulharský vermikulit je dobře krystalický, o čemž svědčí výskyt úzkých a intenzivních bazálních reflexí. Hodnota d reflexe (002) odpovídající mezivrstevní vzdálenosti $1,43 \text{ nm}$ odpovídá klasickému hořečnatému vermikulitu s hydratovanými Mg^{2+} kationty koordinovanými dvěma vrstvami molekul vody v mezivrstevním prostoru. Po působení 0,5 M HCl došlo k částečnému narušení vrstevnaté struktury, což se projevilo zánikem násobných bazálních reflexí ve vzorku V_Bu_0,5M. Silnější 1M kyselina způsobila výrazné narušení vrstevnaté struktury vermikulitu.

IČ spektra vzorků V_Bu_0,5M a V_Bu_1M ukázaly výskyt nových absorpčních pásů mezi 1070 a 970 cm^{-1} , které odpovídají valenčním vibračním amorfního křemene. Amorfni strukturu Si-O potvrdil také absorpční pás mezi $810 - 770 \text{ cm}^{-1}$. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu potvrdily změnu morfologie a zmenšení částic vermikulitu po acidifikaci. Analýzou distribuce částic bylo zjištěno, že velikost částic ve vzorcích V_Bu a V_Bu_0,5M se pohybovala v rozmezí od $8,00$ do $18,00 \text{ }\mu\text{m}$, zatímco velikost částic ve vzorku V_Bu_1M byla v intervalu od $5,00$ do $30,00 \text{ }\mu\text{m}$.

3.2 Brazilský vermikulit

Brazilský vermikulit se vyznačuje smíšenou vrstevnatou strukturou s obsahem jedné a dvou vrstev molekul vody v mezivrstevním prostoru a superstrukturou vzniklou interstratifikací. Působení HCl významně ovlivnilo výměnnou kapacitu vzorku V_Br_0,5M a V_Br_1M. Hodnota CEC klesla z hodnoty $1,16 \text{ meq.g}^{-1}$ u V_Br na hodnotu $0,30 \text{ meq.g}^{-1}$

u obou vzorků V_Br_0,5M a V_Br_1M. Acidifikace se pozitivně projevila na zvětšení hodnoty specifického povrchu. Hodnota SSA vzrostla z původních $14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Br čtrnáctinásobně na $191 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Br_0,5M a až šestnáctinásobně na $226 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ u V_Br_1M (Tabulka 3).

U přírodního V_Br byla superstruktura tvořena vrstvami s jednou rovinou vody v mezivrstvích. Struktury V_Br_0,5M a V_Br_1M lze charakterizovat jako smíšené struktury tvořené jednou vrstvou molekul vody a superstrukturou vzniklou interstratifikací jedné a dvou vrstev hydratovaných molekul.

Infračervená spektra vzorků V_Br_0,5M a V_Br_1M ukázala výskyt nových absorpčních pásů mezi 1070 a 970 cm^{-1} , které odpovídají valenčním vibracím amorfního křemene. Pás mezi $810 - 770 \text{ cm}^{-1}$ potvrdil amorfní strukturu Si-O. Snímky ze SEMu ukázaly mírné změny v morfologii částic po acidifikaci. Analýzou distribuce částic bylo zjištěno, že velikost částic ve vzorcích V_Br a V_Br_0,5M a V_Br_1M se pohybovala ve stejném intervalu od $8,00$ do $18,00 \mu\text{m}$.

ZÁVĚR

Byla provedena charakterizace dvou přírodních vermikulitů z Bulharska a Brazílie po působení kyseliny chlorovodíkové a byly charakterizovány změny struktury z hlediska možnosti vhodné aplikace – katalyzátorů nebo sorbentů.

V rámci bakalářské práce bylo připraveno šest vzorků: V_Bu, V_Br, V_Bu_0,5M, V_Br_0,5M, V_Bu_1M a V_Br_1M, poslední čtyři jmenované vzorky byly připraveny acidifikací v kyselině chlorovodíkové. Tyto vzorky byly charakterizovány pomocí metod uvedených v bakalářské práci.

Studium výsledků ukázalo na rozdíly mezi strukturně odlišnými vermikulity v hodnotách kationtové výměnné kapacity, prvkového složení, velikosti specifického povrchu a odolnosti vůči působení kyseliny. Lze konstatovat, že brazilský vermikulit je stabilnější, což dokazují hodnoty specifického povrchu, které jsou nižší než u bulharského vermikulitu.

Acidifikací vermikulitů došlo k narušení vrstevnaté struktury. U acidifikovaného brazilského vermikulitu došlo k částečnému narušení, ale zachování vrstevnatosti struktury, kdy vrstva obsahovala jednu rovinu molekul vody v mezivrstevním prostoru. Byla identifikována také nově vzniklá superstruktura s jednou a dvěma rovinami molekul vody v mezivrsteví. Acidifikovaný bulharský vermikulit vykazoval výraznější narušení vrstevnaté struktury při zachování dvou rovin molekul vody v mezivrsteví. Hodnoty CEC u obou vermikulitů po působení 0,5 M i 1 M HCl byly třikrát nižší než u přírodních vermikulitů. Pomocí infračervené spektroskopie byla identifikována nově vzniklá fáze amorfního křemene u všech vzorků acidifikovaných vermikulitů.

Rozhodujícím kritériem pro použití materiálu jako katalyzátoru je velikost specifického povrchu. U obou vermikulitů došlo k výraznému nárůstu jejich specifického povrchu již po působení 0,5 M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Dalším působením 1 M HCl nebyl nárůst hodnoty SSA tak výrazný. U V_Bu se hodnota zvětšila SSA devítinásobně po acidifikaci, zatímco u V_Br tato hodnota vzrostla až šestnáctinásobně.

Pozitivní vliv acidifikace vermikulitů z hlediska sorpčních reakcí lze očekávat v případě, že tyto reakce budou probíhat na zvětšeném povrchu vermikulitu.

Seznam použité literatury:

- [1] GUGGENHEIM, S.; MARTIN, S.T. *Clays and clay minerals: Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees*. 1995, s. 255-256. Vol. 43, No. 2.
- [2] WEISS, Z.; KUŽVART, M. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [3] ZOLTAI, T. *Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures* Am. Miner. 1960, s. 45, 960-973.
- [4] ARISONA STATE UNIVERSITY. Tetrahedron SiO₄ [online]. 2012 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.public.asu.edu/~sshim5/images/images/Shim_tetrahedra.png
- [5] BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of clay science*. 2006, s. 19-86.
- [6] ĎUROVIČ, S. Classification of phyllosilicates according to the symmetry of their octahedral sheets. *Ceram.-Silik*. 1994, s. 81-84.
- [7] MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997, xviii, 378 s. ISBN 01-950-8713-5.
- [8] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Purkyňova 95a, 61200 Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204811-3.
- [9] MARTIN, R.T.; BAILEY, S.W.; EBERL, D.D.; FANNING, D.S.; GUGGENHEIM, S.; KODAMA, H.; PEVEAR, D.R.; ŠRODOŇ, J.; WICKS, F. J. Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: revised classification of the clay minerals. *Clays and Clay minerals*. 1991, č. 3, s. 333-335.
- [10] PRASAD, M.S.; REID, K.J.; MURRAY, H.H.; GUGGENHEIM, S.; PEVEAR, D.R.; WICKS, F. J. Kaolin: Processing, properites and applications. *Applied Clay Science*. 1991, č. 2, s. 87-119.
- [11] BUNDY, W.; J. ISHLEY. Kaolin in paper filling and coating. *Applied Clay Science*. 1991, 5-6, s. 397-420.
- [12] GUGGENHEIM S.; BERGAYA, F.; BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; DRITS, V.; FORMOSO, M.L.L.; KOGURE, T.; STANJEK, H.; *ex officio*: ADAMS, J.; SRUCKI, J.; Nomenclature Committee – 2010-2012, Report of the AIPEA Nomenclature Committee for AIPEA Newsletter.. *AIPEA Newsletter*. 2012, issue 44, s. 53-54.

- [13] GARDOLINSKI, J.E.F.C.; LAGALY, G. Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization. *Clay Minerals*. 2005, vol. 40, issue 4, s. 537-546.
- [14] KOMADEL, P. a J. MADEJOVÁ. Acid activation of clays minerals. *Handbook of clay science*. 2006, s. 263-287.
- [15] KLIKA, Z.; PUSTKOVÁ, P.; DUDOVÁ, M.; ČAPKOVÁ, P.; KLIKOVÁ, Ch.; GRYGAR, T. M. The adsorption of methylene blue on montmorillonite from acid solutions. *Clay Minerals*, 2011, vol. 46, s. 461-471.
- [16] OKADA, K.; NAKAZAWA, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; TEMUJIN, J.; MacKENZIE, K.J.D.; SMITH, M.E. Preparation and porous properties of amterials prepared by selective leaching of phlogopite. *Clays and Clay minerals*, 2002, 50, s. 623-631.
- [17] OKADA, K.; YAMAMOTO, N.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A. Porous activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *J. Colloid Interface Science*, 2003, 262, s. 179-193.
- [18] MORONTA, A. Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces. *Interface Science and Technology: Clay surfaces - Fundamentals and Aplications*. 2004, s. 321-344.
- [19] KOMADEL, P. Structure and chemical characteristic of modified clays. *Natural Microporous Material in Enviromental Technology, book series: Nato Advanced Science Institutes Series, Applied Sciences* 362.
- [20] STEUDEL, A.; BATENBURG, L.F.; FISCHER, H.R.; WEIDLER, P.G.; EMMERICH, K. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, 2009, 44, s. 105-115.
- [21] MAQUEDA, C.; ROMERO, A.S.; MORILLO, E.; PERÉZ-RODRÍGUEZ, J.L.; LERF, A.; WAGNER, F.E. The behavior of Fe in ground and acid-treated vermiculite from Santa-Olalla, Spain. *Clays and Clay Minerals*, 2008, 56, s. 380-388.
- [22] BAILEY, S.W. Structures of layer silicates. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, 1980, Mineralogical Society, London, Monograph 5, s. 1-124.
- [23] BALEK, V.; PERÉZ-RODRÍGUEZ, J.L.; PERÉZ-MAQUEDA, L.A.; ŠUBRT, J.; POYATO, J. Thermal behaviour of ground vermiculite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, vol. 88, č. 3, s. 819-823.
- [24] PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; DE HARO, M.C.J.; POYATO, J.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L.; KLIKOVÁ, Ch.; GRYGAR, T.M.. Comparative study of ground and sonicated

- vermiculite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization. *Journal of Materials Science*. 2004, vol. 39, 16/17, s. 5347-5351.
- [25] SIMHA MARTYNKOVÁ, G.; BARABASZOVÁ, K.; VALÁŠKOVÁ, M.; Effect of size and preparation method of particles on intercalation ability of vermiculite. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2007, č. 13, s. 5-9.
- [26] WALKER, G.F. Vermiculite minerals. *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Chapter 7*, 1961, Mineralogical Society, London. 297-324.